



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08313704 A**(43) Date of publication of application: **29.11.96**

(51) Int. Cl

**G02B 1/10**  
**C08G 65/04**  
**C09D171/02**

(21) Application number: **07121025**(22) Date of filing: **19.05.95**(71) Applicant: **TOYO INK MFG CO LTD**(72) Inventor: **FUKUCHI YOSHIHISA****(54) RESIN FOR ANTIREFLECTION FILM****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a resin for a thin film formed by coating on the surface of glass, plastic, etc., and excellent in antireflection effect to light.

**CONSTITUTION:** This resin contains a copolymer obtd. by cationic- or anionic- polymerizing a compd. having an epoxy group and a fluoroalkyl group in one molecule with

a compd. having an epoxy group and a hydrolyzable silyl group in one molecule. The copolymer is excellent in chemical resistance because the principal chain consists of ether bonds, high hardness is ensured by a dehydration condensation reaction of hydrolyzable silyl groups and a film excellent in adhesion to a substrate can be formed.

**COPYRIGHT: (C)1996,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-313704

(43) 公開日 平成8年(1996)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/10			G 0 2 B 1/10	Z
C 0 8 G 65/04	N Q D		C 0 8 G 65/04	N Q D
C 0 9 D 171/02	P L Q		C 0 9 D 171/02	P L Q

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-121025

(22) 出願日 平成7年(1995)5月19日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 福地 良寿

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 反射防止膜用樹脂

## (57) 【要約】

【目的】 ガラス、プラスチック等の表面に塗工により形成され、光線の反射防止効果の優れた薄膜用の樹脂を提供する。

【構成】 1分子中にエポキシ基とフルオロアルキル基を有する化合物と、1分子中にエポキシ基と加水分解性シリル基を有する化合物とをカチオン重合あるいはアニオン重合して得られる共重合体を含むことを特徴としており、主鎖がエーテル結合でできているため、耐薬品性に優れ、かつ加水分解性シリル基の脱水縮合反応により硬度が高く、基材との密着性に優れた膜を形成できるようになった。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中にボキシ基とフルオロアルキル基を有する化合物と、1分子中にエポキシ基と加水分解性シリル基を有する化合物とをカチオン重合あるいはアニオン重合して得られる共重合体を含むことを特徴とする反射防止膜用樹脂。

【請求項2】 屈折率が1.4以下であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜用樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、硝子または透明なプラスチック等の基材の表面に塗工することにより、該基材の表面反射を低下し、視認性の向上及び可視光線エネルギーの有効活用化に有用な、反射防止膜用樹脂に関するものである。本発明の反射防止膜用樹脂はテレビのブラウン管、絵の前面硝子、ショーケース、硝子板、眼鏡レンズ等に塗布され、生成する薄膜は太陽光、照明光の反射によるギラツキや眩しさ、あるいは周囲の景観が映ることにより、透明性、視認性が損なわれることを防止するのに有効である。

## 【0002】

【従来の技術】 従来反射防止用コートとして、 $MgF_2$ 膜を蒸着により形成し、更に焼き付ける方法、及びチタン含有有機金属化合物と、ケイ素含有有機化合物とを加水分解して、 $TiO_2$ 膜と $SiO_2$ 膜とからなる多層コートを形成する方法が知られている。しかしながら $MgF_2$ 蒸着膜の場合は、付着力が小さくかつ硬度及び耐擦傷性が低く、さらに蒸着設備の制約を受けるため、大きな物品へのコートができないという難点があるため、ガラス製品では焼き付けなければならない、またプラスチック製品では焼き付けできないため、実用性のある塗膜とはならなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記の問題点を解決すべく、工業生産的に有利なコーティングによって形成され、しかも基材との密着性、耐久性に優れた反射防止膜を作るために反射防止膜用樹脂を提供することにある。本発明者は、フルオロアルキル基とアルコキシシリル基を側鎖に有するエポキシ重合体が、空気中の水分で容易に架橋構造を形成して、密着性に優れた硬い塗膜となり、しかもその塗膜の屈折率が非常に低いため、反射防止効果が高いことを見だし、本発明を完成するに至った。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、1分子中にエポキシ基とフルオロアルキル基を有する化合物と、1分子中にエポキシ基と加水分解性シリル基を有する化合物からなる混合物をカチオン、あるいはアニオン重合して得られる共重合体を含むことを特徴とする反射防止膜用樹脂組成物を提供する。

【0005】 本発明を構成する1分子中にエポキシ基と

フルオロアルキル基を有する化合物の例として、3-パーフルオロヘキシル-1,2エポキシプロパン、3-パーフルオロオクチル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロデシル-1,2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）-1,2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）-1,2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-9-メチルデシル）-1,2-エポキシプロパン、3-（2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ）-1,2-エポキシプロパン、3-（1H,1H,5H-オクタフルオロペンチロキシ）-1,2-エポキシプロパン、3-（1H,1H,7H-ドデカフルオロヘプチロキシ）-1,2-エポキシプロパン、3-（1H,1H,9H-ヘキサデカフルオロノニロキシ）-1,2-エポキシプロパン等が挙げられ、要求性能に応じてこれらの内から1種類、あるいは2種類以上を混合して使用でき、本発明を構成する他の化合物との共重合比率は50~85重量部が望ましい。

【0006】 1分子中にエポキシ基と加水分解性シリル基を有する化合物の例としては $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、（3-グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピル）トリエトキシメトキシシラン等が挙げられ、要求性能に応じてこれらの内から1種類、あるいは2種類以上を混合して使用でき、本発明を構成する他の化合物との共重合比率は、十分な高度を持つ硬化膜を得るために15~50重量部が以上が望ましい。

【0007】 本発明を構成する1分子中にエポキシ基とフルオロアルキル基を有する化合物と、1分子中にエポキシ基と加水分解性シリル基を有する化合物と、共重合可能な化合物の例としてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、2,3-エポキシブタン、1,2-エポキシブタン、イソブテンオキサイド、1,2-エポキシヘキサデカン、クロルスチレンオキサイド、エポキシドデカン、アリルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンオキサイド、ブタジエンモノオキサイド、ジペンテンオキサイド、1,2-エポキシドデカン等が挙げられ、要求性能に応じてこれらの内から1種類、あるいは2種類以上を混合して使用でき、本発明を構成する他の化合物との共重合比率は、屈折率が低い硬化膜を得るために0~35重量部以上が望ましい。

【0008】 これらのエポキシ化合物はカチオンあるいはアニオン重合により共重合体となる。カチオン重合の触媒として硫酸、塩酸、過塩素酸、トリクロロ酢酸等のプロトン酸、トリフルオロボロン、トリクロロアルミニウム、テトラクロロチタン、テトラブromo錫、トリクロロアンチモン、トリクロロ鉄等のルイス酸等があげられる。アニオン重合の触媒の例としてはアルキルナトリウ

ム、アルキルリチウム、アルキルマグネシウム、アルキルアルミニウム等の有機金属化合物、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、マグネシウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等の金属アルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の強アルカリ、ピリジン、トリエチルアミン等のアミン類等があげられる。これらのエポキシ化合物の重合触媒は重合する化合物により異なるが、エポキシ化合物に対して0.01～5重量部使用する。

【0009】 共重合体を製造するために上記単量体成分の重合は、それ自体既知の方法、例えば溶液重合、バルク重合いずれの方法を採用することができ、溶液重合の場合は用いる溶媒としては得られる重合体の良溶媒でありハロゲンを含まないもの、例えばエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、あるいは炭化水素系溶媒等の使用も可能である。もちろん適宜2種類以上を併用して溶媒として用いることができる。溶液濃度は20～100%である。

【0010】 本発明の樹脂の用いてコーティングを行なうにはドクターブレード、バーコーター、アプリケーション等を用いた塗布、スプレーコート、スピンコート、ディップコート等、通常ガラスコーティングで用いられる、どの方法も採用可能である。本発明において樹脂中の加水分解性シリル基の加水分解、縮合反応を促進させる加水分解、縮合反応用触媒を必要に応じて用いることができる。

【0011】 かかる加水分解性シリル基の加水分解、縮合用触媒の代表的なものとしてはブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、n-ブチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、イソホロンジアミン、イミダゾール、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラートのごとき塩基性化合物；テトラプロピルチタネート、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート等含金属化合物；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、リン酸、モノアルキルリン酸、ジアルキルリン酸、β-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのリン酸エステル、モノアルキル亜リン酸、ジアルキル亜リン酸等酸性化合物などが挙げられるが、特にジブチル錫ジアセテートジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート等の錫化合物が望ましい。この触媒の使用量は樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部の範囲である。

【0012】

【作用】 本発明において、反射防止用樹脂組成物は、フッ素、塩素を含まない溶媒にも溶け、結晶性がないため

に、高い透明性を示し且つ高い光線透過率を示すものであり、屈折率が低いために反射防止効果に優れている。またアルコキシシリル基を含むために、シリル基の加水分解-縮合により基材との密着性に優れ、自己架橋して硬い塗膜を与え、耐湿性、耐候性等に優れているものと考えられる。

【0013】

【実施例】 次に本発明の実施例について更に具体的に説明する。なお実施例中の部数はすべて重量部を示している。また樹脂合成はすべて窒素雰囲気下で行った。

【0014】 (合成例1) 冷却管、攪拌装置、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、3-(1H,1H,7H-ドデカフルオロヘプチロキシ)-1,2-エポキシプロパン80部、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン20部をフラスコに仕込み、室温でトリフルオロボロンジエチルエーテル錯体1部を加えた。発熱が収まった後60度まで昇温して2時間攪拌して屈折率1.3753のポリマーを得た。

(合成例2) 冷却管、攪拌装置、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、3-(1H,1H,7H-ドデカフルオロヘプチロキシ)-1,2-エポキシプロパン70部、3-パーフルオロオクチル-1,2-エポキシプロパン10部、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン20部をフラスコに仕込み、後は合成例1と同様にして、屈折率1.3728のポリマーを得た。

【0015】 (合成例3) 冷却管、攪拌装置、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、3-(1H,1H,7H-ドデカフルオロヘプチロキシ)-1,2-エポキシプロパン60部、3-パーフルオロオクチル-1,2-エポキシプロパン20部、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン20部をフラスコに仕込み、後は合成例1と同様にして、屈折率1.3712のポリマーを得た。こうしてえられたポリマー10部に、パラトルエンスルホン酸0.1部、酢酸エチル490部を加えて塗液を調整した。この塗液をガラス板に1milのアプリケーションで塗布した後、200℃のオーブンで10分間焼き付けた。このようにして形成された反射防止膜について各種の試験を行った。試験項目と方法は以下の通りである。

【0016】 硬度 : JIS K5400に準拠した方法で室温で測定した。

40 剥離試験 : クロスカットした後セロハンテープ剥離を行い塗膜の剥離した%を示した。

耐水性 : 塗膜を水のついたガーゼで10回擦った後の塗膜の状態を5段階評価1 (不良) —5 (良好)

耐溶剤性 : 塗膜をメチルエチルケトンのついたガーゼで10回擦った後の塗膜の状態を5段階評価 1 (不良) —5 (良好)

反射率 : 600nmにおける塗膜の反射率をUV-3100 (島津社製) で測定した。

その結果を表1に示す。

表1 反射防止膜の各種物性

	屈折率	硬度	剥離試験	耐水性	耐溶剤性	反射率
合成例1	1.3753	5H	100/100	5	5	2.8
合成例2	1.3728	5H	100/100	5	5	2.8
合成例3	1.3712	5H	100/100	5	5	2.8
参考(ガラス板)						10.1

【発明の効果】本発明の反射防止膜用樹脂は、加水分解性シリル基を含むことにより、基材との密着性も良く硬度の高い膜を、コーティングと短時間の焼き付けにより

10 極めて簡単に形成できるため、特にブラウン管等の量産する光学製品に有用である。